

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/085030 A1

(51) 国際特許分類: B01D 43/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009875

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 4 日 (04.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-86924 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立  
行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND  
TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉  
県 川口市 本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横山 千昭  
(YOKOYAMA, Chiaki) [JP/JP]; 〒980-0861 宮城県 仙台  
市 青葉区 川内元支倉 3 5 川内住宅 4-3 0 3 Miyagi  
(JP). 笠井 均 (KASAI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒982-0003 宮城  
県 仙台市 太白区 郡山 6-5-1 0-5 0 5 Miyagi (JP).更科 英二 (SARASHINA, Eiji) [JP/JP]; 〒983-0045 宮  
城県 仙台市 宮城野区 宮城野 1-2 0-1 2-4 0 1  
Miyagi (JP). 猪股 宏 (INOMATA, Hiroshi) [JP/JP];  
〒980-0873 宮城県 仙台市 青葉区 広瀬町 5-3 8  
Miyagi (JP). 中西 八郎 (NAKANISHI, Hachiro)  
[JP/JP]; 〒980-0813 宮城県 仙台市 青葉区 米ヶ袋  
1-3-2-4 0 5 Miyagi (JP).(74) 代理人: 宮本 晴視 (MIYAMOTO, Harumi); 〒105-0001  
東京都 港区 虎ノ門一丁目 1 9 番 1 4 号 邦楽ビル 7 階  
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF CONCENTRATING FINE PARTICLE DISPERSION AND METHOD OF RECOVERING FINE PARTICLE

(54) 発明の名称: 微粒子含有分散液の濃縮法および微粒子回収方法

(57) Abstract: A method comprising adding an ionic liquid, especially an organic ionic liquid being liquid at ordinary temperatures, e.g., a salt of 1-butyl-3-methylimidazolium with PF<sub>6</sub><sup>-</sup> to a dilute dispersion of fine particles so as to concentrate the fine particles into the ionic liquid.(57) 要約: 微粒子含有の希薄分散液にイオン性液体、特に常温において液状の有機イオン性液体、例えば 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムと PF<sub>6</sub><sup>-</sup> との塩を添加して前記微粒子をイオン性液体中に濃縮する方法。

## 明 細 書

## 微粒子含有分散液の濃縮法および微粒子回収方法

## 技術分野

本発明は、微粒子の希薄分散液に、前記分散液の分散媒体に実質的に溶解しないイオン性液体を加え、前記微粒子を前記イオン性液体中に取り込み、高濃度の微粒子分散液として得る、微粒子の濃縮方法、および微粒子の濃縮状態から濾過により微粒子を回収する方法に関する。

## 背景技術

微粒子が分散媒体中に希薄状態で分散している分散液から、前記微粒子を濃縮乃至回収する方法としては、最も基本的には、分散媒体である液体を、常圧、減圧、凍結または共沸成分を添加して、蒸発させて除去する方法並びに濾過膜を用いて除去する方法などがある。濾過膜を用いて除去する方法と見られる技術が、平成15年3月11日に、インターネットにおいて、SCEJ 68th Annual Meetingにおいて、講演項目、「R316；振動濾過法を利用した微粒子分散液の濃縮とサイズ分離」（神奈川工大、市村重俊など、東大院工、中尾真一）として紹介されることが報じられている。

環境汚染の問題が多くの分野で取り上げられ、それに伴って化学の分野においても如何に環境に優しい手法を確立するかが、企業の存続にも影響する程に成りつつある。

前記環境の問題には、化学反応系から有害な物質を排出しないという問題の他に、 $\text{CO}_2$ 発生抑制に関する規制が強化され、生産体系全体の中で如何に $\text{CO}_2$ 発生を少なくするかを考える必要がある状態に至っている。従って、分散溶媒を多量のエネルギーを利用して除去する方法は、例えば分散媒体が水の場合、蒸発潜熱が大きいことから、これに代替しうる分散媒体から微粒子を濃縮乃至分離回収する方法を開発する必要がある。

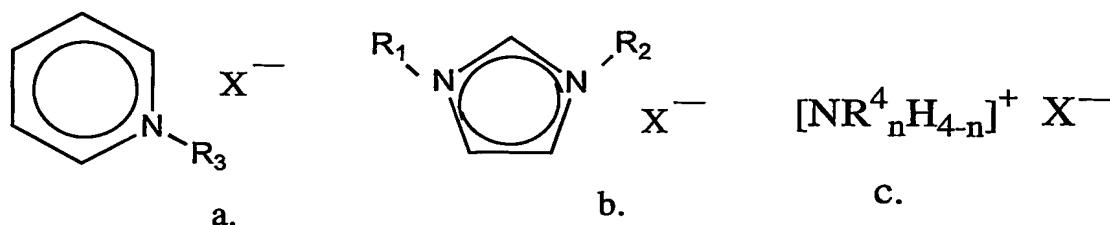
前記のような中で、化学反応において、用いられる溶媒は試薬の反応の爆発的な進行をコントロールするほかに、反応熱を除去するという機能も有し、更に試薬の取扱を容易にするなどの機能も担っている。しかしながら、化学反応後において前記使用した溶媒を、反応生成物などから分離、除去する必要がある。この溶媒の分離、除去において、前記微粒子分散液の濃縮などと同様の問題、すなわち、大量の溶媒を如何に環境汚染がない状態で除去し排出するかの問題があった。

そこで、前記問題を取り除くことができる溶媒として、グリーンケミストリーを指向した、液体状態を保持する温度範囲が広く、揮発性が小さく、多くの反応試薬の溶媒となり、かつ、反応後に反応生成物などの分離、回収が容易な溶媒としてイオン性液体が提案された (Thomas Welton, Chem. Rev. 1999, 99, p2071-2083; 文献 1、笹井 宏明、「化学」Vol. 55、No. 3、2000、p66-67; 文献 2)。前記提案後、特定の反応に向けた溶媒となるカチオンとアニオンの組み合わせからなるイオン性溶媒が研究されている。その中でカチオンの化学構造の改善により溶媒としての機能性を高める有機イオン性液体の開発が活発に進められている (日本化学会第 78 春季

## 3

年会、講演予稿集 I、講演 2 A 1 0 6 「新規イオン性液体の開発とその性質」、2 0 0 0 年；文献 3）。

前記有機イオン性液体の代表的なものとして、以下の式 1 a, b および c の 1-アルキルピリジニウム塩、1-アルキル-3-メチルイミダゾリリウム塩、アンモニウム塩などを、種々に反応において有用な、また、有用な機能性を持つものとして挙げることができる。



## 式 1

ここで、 $R_3$ はCの数が1-7のアルキル基、特にヘキシル基、 $R_1$ はCの数が1-7のアルキル基、特にエチル基、ブチル基、ベンジル基、 $X^-$ は、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $TFSI^-$ 、 $Cl^-$ などである。

イオン性液体を形成するカチオンおよびアニオンは色々開発されている（前記文献1）。カウンターイオンとの組み合わせはイオン性液体の性状、特に液体状態を保持する温度範囲などに非常に関係することが、前記開発の中で認識されている。イオン性液体、常温熔融塩とも言われる、は、中心元素としてN、O、P、Sなどを持つオニウム塩を有機カチオンとして持つ。中でも前記カチオンの他に、フォスフォニウム、アンモニウム塩、2-メチル-1-ピロリン、1-メチルピラゾール、1-エチルカルバゾールなどをプロトン付加させてカチオンとしたものを挙げるができる。

ただ、イオン性液体にも難しい問題がある。それは、イオン性液体は蒸気圧がほとんどゼロであり、従来の有機溶媒のように、反応に利用後再使用しようとするときイオン性液体に溶け込んだりしている物質の分離の問題がある。そのような中で、超臨界  $\text{CO}_2$  とイオン性液体を組み合わせた分離方法が注目されている。Blanchard, Brenneckeらは、イミダゾリウム系のイオン性液体が、8 MPaにおいて超臨界  $\text{CO}_2$  を該イオン性液体中に0.6モル分率まで溶解し、それ以上加えると二層に分離することを明らかにしている。その際分離した  $\text{CO}_2$  層にはイオン性液体が検出されないことも明らかにし、イオン性液体に溶け込んだ物質が  $\text{CO}_2$  層に回収されたことを明らかにしている (Blanchard, L. A., Gu, Z., Brennecke, J. F., J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 2437-2444; 文献4)。

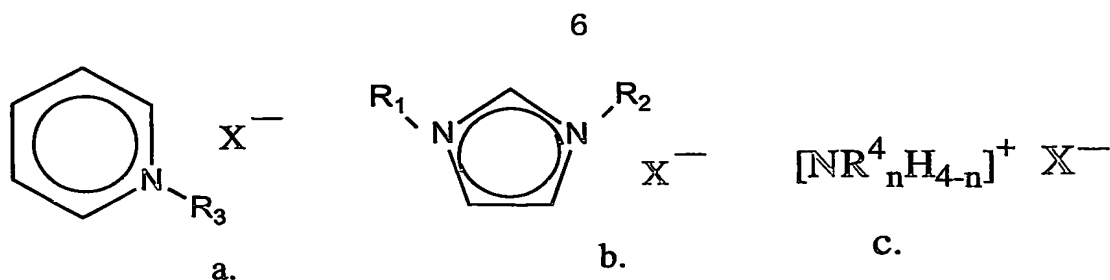
本発明の課題は、前記微粒子の濃縮乃至回収における前記環境問題、エネルギー問題を取り除いた、希薄に分散した微粒子の分散液を濃縮乃至前記微粒子を回収する方法を提供することである。ところで、分散媒体の液体に分散している微粒子は分散媒中で電荷を有していることが知られている。

前記イオン性液体は、反応媒体として大量に使われていた水に代わるものとして開発されたものであるが、反応系において反応試薬の溶媒となるだけでなく、カチオンの化学構造、これに組み合わせるカウンターアニオンなどにより反応試薬、反応生成物などに対する溶解度・作用が異なるために、反応後において反応試料と反応生成物を容易に分離回収できるという特性において水に対して顕著に異なる場合がある。また水などの分散液体に不溶のものが選択できる。また、イオン性液体であることから、荷電成分に対して相互

作用が働き、イオン性液体に近接した場合、もとの分散媒の荷電成分に対する吸引力とイオン性液体の吸引力との違いにより、電荷を持つ成分に引き込み力が働くのではないかと考えられた。そこで、分散媒の液体中に希薄に分散した微粒子の分散液に、有機イオン性の液体として代表的なものである 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンと  $\text{PF}_6^-$  との塩を加え、攪拌したところ、前記微粒子が前記分散媒体から有機イオン性の液体相に取り込まれ、濃縮されることが発見され、前記課題を解決することができた。

#### 発明の開示

本発明は、(1) 微粒子を含有する分散液に、前記分散液の分散媒体を実質的に溶解しないイオン性液体を添加し、前記微粒子を前記分散液から前記イオン性液体に取り込んで前記微粒子を前記イオン性液体中に濃縮する方法である。(2) 好ましくは、微粒子を含有する分散液に添加するイオン性液体を前記微粒子を分散濃度  $a \text{ mM}$  含有する  $10 \text{ mL}$  の分散液に対し少なくとも  $a/b$  が  $0.05$  となる量の  $b \text{ mL}$  添加する前記 (1) の微粒子含有分散液の濃縮方法であり、(3) より好ましくは、イオン性液体が常温で液体のイオン性液体である前記 (1) または (2) の微粒子含有分散液の濃縮方法であり、(4) 一層好ましくは、イオン性液体が有機イオン性液体である前記 (3) の微粒子含有分散液の濃縮方法であり、より一層好ましくは、有機イオン性液体が下記式 1 の化合物群から選択されるものである前記 (4) の微粒子含有分散液の濃縮方法。



## 式 1

式 1 中、 $\text{R}_3$ 、および  $\text{R}^4$  は C 数 1 - 7 のアルキル基、 $n$  は 1 - 3 の整数、 $\text{R}_1$  は C 数 1 - 7 の置換基を有していても良いアルキル基、 $\text{X}^-$  は、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{TFSI}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_3\text{H}^-$  から選択される。

## 発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明においてイオン性液体として、基本的には公知のものを使用できるが、中でも、エネルギー消費の問題を考慮すると、常温で液体であり、濃縮後の微粒子の回収を考えるとできる限り粘度の小さいもの、また、粘度が高いときは溶媒、例えばエーテルなどを加え低粘性にして、濾過する。

特に好ましいイオン性液体としては、前記式 1 に記載のものを挙げることができ、最も好ましいものとしては、前記式 1 の b のイミダゾリウム系の有機イオン性液体を挙げることができる。

B. 微粒子水分散液の場合、添加すべきイオン性液体の量  $b$  (mL) は、微粒子分散媒体中での微粒子濃度  $a$  (mM) に対する比率  $a/b$  が、添加する系の温度および分散液の濃度により多少の影響を受けるが、常温～100℃未満において、分散液濃度が 0.01 mM 以上においては、0.067 程度以上であれば、微粒子の濃縮は可

能であり、1以下であることが好ましい。但し、水分散液では無い場合、この限りでは無い。

C. 微粒子をイオン性液体中に濃縮するためには、イオン性液体を添加後十分攪拌する必要がある。

D. 微粒子をイオン性液体中に濃縮したものは、イオン性液体を分離後、公知の濾過膜、例えば特開平10-57784号公報、を用いて、イオン性液体を分離すれば良い。

E. 本発明の濃縮の対象となる微粒子とは、粒径がナノメートルオーダーから数十マイクロメートル、例えば20マイクロメートルまでの粒子のことを指し、その構成材量材質に関係なく、例えば、顔料、金属、半導体、高分子などに適用でき、また微粒子が複合構造である場合や複数成分に渡る系の場合にも適用できる。このことは、イオン性液体による微粒子の取り込み、濃縮の作用は、電荷特性によるものと推測できる。ただ、イオン性液体に対して溶解性の材質を微粒子の構成材料として含むものには適用できない。

F. イオン性液体からの微粒子の回収方法としては、前記微粒子の濾過膜を用いる等の濾過方法が考えられる。イオン性液体が高粘度の場合には、例えば適当な有機溶媒などを加え低粘度化して濾過して分離することが考えられる。

## 実施例

以下、参考例と実施例により本発明を具体的に説明するが、この例示により本発明が限定的に解釈されるものではない。

以下の実施例1-6においては、イオン性の液体として、有機イオン性液体として代表的な1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム



と  $\text{PF}_6^-$  との塩を用いた。

分散前後の分散粒子の観察は、以下の方法で実施した。

1、目視観察による色の変化

2、粒子の形状観察；走査型電子顕微鏡（日立製作所、S-900）により確認した。

#### 実施例 1

1, 6-ジ-（N-カルバゾイル）-2, 4-ヘキサジン（DCHDと略称する）を用いて、再沈法により、様々なサイズのポリジアセチレン微粒子（15 nm、50 nm、120 nm、500 nm、数十マイクロメートルのファイバー状）を0.2 mM（濃度 a mM）含有する青色呈色水分散液を作製した。その後、室温下、その分散液10 mLをサンプル瓶に採取し、その中に凝集促進剤として、イオン性液体を5-10滴（1滴は約0.01 mL）ずつ添加していき、激しく混合させる操作を繰り返した。0.1 mL（イオン性液体添加量 b mL）より少量のイオン性液体を添加した場合、相分離が起きなかったのに対し、0.1 mLから0.2 mL程度の量を添加した場合〔a (mM) / b (mL) = 0.5-1.0〕、やや青色に呈色したイオン性液体の液滴が、瓶底に出現してくる。

0.2 mL（a / b = 1）以上加えると、もとの分散液の色は無色透明となり、ポリジアセチレン微粒子は、ほぼ完全にイオン性液体の液滴中に回収された。さらに、過剰に加えると、液滴の大きさが大きくなった。本操作前後において、微粒子の形状や光吸収特性には、変化が見られなかった。

粒子サイズが変化しても、濃縮に必要なイオン性液体の添加量が

変わらないことから、イオン性液体の添加量の粒子サイズ依存性は認められなかった。

### 実施例 2

1, 6-ジ- (N-カルバゾイル) - 2, 4-ヘキサジン (DCHDと略称する) を用いて、再沈法とその後の濃縮・希釈操作により、約 100 nm のポリアセチレン微粒子を様々な濃度 (0.01 mM、0.1 mM、0.5 mM) に含有させた青色呈色水分散液を作製した。室温下、その分散液 10 mL をサンプル瓶に採取し、その中に凝集促進剤として、イオン性液体を 5-10 滴 (1 滴約 0.01 mL) ずつ添加していき、激しく混合させる操作を繰り返した。0.1 mL 以上のイオン性液体を添加した場合、相分離が起き、青色に呈色したイオン性液体の液滴が、瓶底に出現してくる。各濃度に対して、完全に回収のために必要なイオン性液体の添加量は異なり、以下の表 1 とおりである。濃縮操作前後において、微粒子の形状や光吸収特性には、変化が見られなかった。

表 1

a; 分散液濃度 / mM	b; イオン性液体の添加必要量 / mL	比: a mM / b mL
0.01	0.15	0.067
0.1	0.2	0.5
0.5	0.5	1.0

### 実施例 3

再沈法により、ペリレンナノ粒子 (サイズが約 150 nm、数マイクロメートルのファイバー状) を 0.1 mM に含有させた黄色呈色

## 10

水分散液を作製した。その分散液を10 mLをサンプル瓶に採取し、異なる温度条件（5℃、18℃、80℃）とした後、その中に凝集促進剤として、イオン性液体を5－10滴（1滴約0.01 mL）ずつ添加していき、激しく混合させる操作を繰り返した。黄色に呈色したイオン性液体の液滴が瓶底に出現し、相分離が確認するのに必要な量は異なり、高温下では、その量が多くなる傾向があった。各温度に対して、完全に回収のために必要な添加量は、表2の通りにまとめられた。分散液濃度0.1 mMにおいて、温度：5℃／必要添加量：0.2 mL、温度：18℃／必要添加量：0.25 mL、温度：80℃／必要添加量：0.3 mL。本操作前後において、微粒子の形状や光吸収特性には、変化が見られなかった。

表 2

分散液濃度 = 0.1 mM

分散液温度／℃	イオン性液体の添加必要量 b (mL)	比： a mM／b mL
5℃	0.2	0.5
18℃	0.25	0.4
80℃	0.3	0.33

## 実施例 4

再沈法により、銅フタロシアニン（サイズ：約100 nm）、キナクリドン（サイズ：約100 nm）、C60（サイズ：約270 nm）やポリスチレン（サイズ：約200 nm）粒子を、0.1 mMに含有させた有色水分散液を作製した。室温下、その分散液を10 mLをサンプル瓶に採取し、その中に凝集促進剤として、

## 1 1

イオン性液体を5－10滴（1滴約0.01mL）ずつ添加していき、激しく混合させる操作を繰り返した。0.15mL以上のイオン性液体を添加した場合、相分離が起き、呈色したイオン性液体の液滴が、瓶底に出現してくる。各分散液に対して、完全に回収のために必要な各添加量は、表3に示されるように、0.2mLでほぼ同じであった。本操作前後において、微粒子の形状や光吸収特性には、変化が見られなかった。

表 3

分散液濃度 = 0.1 mM

分散試料	サイズ / nm	イオン性液体の添加 必要量 b (mL)	比： a mM / b mL
銅フタロシアニン	100	0.15－0.2	0.67－0.5
キナクリドン	100	0.15－0.2	0.67－0.5
フラーレンC <sub>60</sub>	270	0.15－0.2	0.67－0.5
ポリスチレン	200	0.15－0.2	0.67－0.5

## 実施例 5

室温下、銀（サイズ：約30nm）、金（サイズ：約20nm）、硫化カドミウム（サイズ：約300nm）や酸化チタン（サイズ：約20nm）粒子を、2mMに含有させた有色水分散液10mL中に凝集促進剤として、イオン性液体を5－10滴（1滴約0.01mL）ずつ添加していき、激しく混合させる操作を繰り返した。0.15mL以上のイオン性液体を添加した場合、相分離が起き、呈色したイオン性液体の液滴が、瓶底に出現してくる。特に、金や銀微粒子の場合、金属光沢が出てくるという特徴が認められた。各分散

## 1 2

液に対して、完全に回収のために必要な各添加量は、表 4 に示されるように、0.2 mL でほぼ同じであった。本操作前後において、微粒子の形状には、変化が見られなかった。

表 4

分散液濃度 = 0.1 mM

分散試料	サイズ / n m	イオン性液体の添加 必要量 b (mL)	比: a mM / b mL
銀	30	0.15 - 0.2	0.67 - 0.5
金	20	0.15 - 0.2	0.67 - 0.5
CdS	300	0.15 - 0.2	0.67 - 0.5
TiO <sub>2</sub>	20	0.15 - 0.2	0.67 - 0.5

## 実施例 6

室温下、ポリイミド（サイズ：約 250 nm）粒子を 2.0 重量% 含有させたシクロヘキサン分散液 10 mL 中に凝集促進剤として、イオン性液体を 5 - 10 滴（1 滴約 0.01 mL）ずつ添加していき、激しく混合させる操作を繰り返した。0.15 mL 以上のイオン性液体を添加した場合、相分離が起き、呈色したイオン性液体の液滴が、瓶底に出現してくる。しかしながら、完全に回収のために必要なイオン性液体の添加量は水系に比べると、多めであり、1.5 mL 程度であった。本操作前後において、微粒子の形状や光吸収特性には、変化が見られなかった。

## 産業上の利用可能性

以上述べたように、イオン性液体を用いることにより、微粒子の

## 1 3

希薄分散液から、微粒子を極めて効率的にイオン性液体中に濃縮できるという優れた効果がもたらされ、商業ベースの濃縮技術として有望である。

## 14

## 請求の範囲

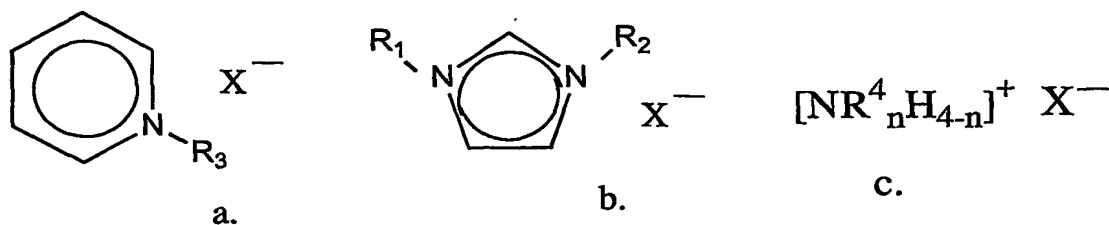
1. 微粒子を含有する分散液に、前記分散液の分散媒体を実質的に溶解しないイオン性液体を添加し、前記微粒子を前記分散液から前記イオン性液体に取り込んで前記微粒子を前記イオン性液体中に濃縮する方法。

2. 微粒子を含有する分散液に添加するイオン性液体を前記微粒子を分散濃度  $a$  mM 含有する  $10$  mL の分散液に対し少なくとも  $a/b$  が  $0.05$  となる量の  $b$  mL 添加する請求の範囲 1 に記載の微粒子含有分散液の濃縮方法。

3. イオン性液体が常温で液体のイオン性液体である請求の範囲項 1 に記載の微粒子含有分散液の濃縮方法。

4. イオン性液体が有機イオン性液体である請求の範囲 3 に記載の微粒子含有分散液の濃縮方法。

5. 有機イオン性液体が下記式 1 の化合物群から選択されるものである請求の範囲 4 に記載の微粒子含有分散液の濃縮方法。



式 1

式 1 中、 $R_3$ 、および  $R^4$  は C 数  $1-7$  のアルキル基、 $n$  は  $1-3$  の整数、 $R_1$  は C 数  $1-7$  の置換基を有していても良いアルキル基、 $X^-$  は、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $TFSI^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_3H^-$  から選択される。

6. 微粒子を含有する分散液に添加するイオン性液体が常温で液体であり、また、その添加量を前記微粒子が分散濃度  $a \text{ mM}$  含有する  $10 \text{ mL}$  の分散液に対し少なくとも  $a/b$  が  $0.05$  となる量の  $b \text{ mL}$  添加する請求の範囲1に記載の微粒子含有分散液の濃縮方法。

7. イオン性液体が有機イオン性液体である請求の範囲6に記載の微粒子含有分散液の濃縮方法。

8. 有機イオン性液体が前記式1の化合物群から選択されるものである請求の範囲7に記載の微粒子含有分散液の濃縮方法。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/09875

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B01D43/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> B01D43/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-349316 A (The Ishizuka Research Institute, Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
30 October, 2003 (30.10.03)

Date of mailing of the international search report  
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01D43/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01D43/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2003
日本国登録実用新案公報	1994-2003
日本国実用新案登録公報	1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-349316 A (株式会社石塚研究所) 1999. 12. 21 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 10. 03

国際調査報告の発送日 18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JPO)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

豊永 茂弘



4Q

8418

電話番号 03-3581-1101 内線 3466